



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 055 801**
A2

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 81108305.4

(22) Anmeldetag: 14.10.81

(51) Int. CL³: **B 01 J 19/06**
C 23 F 7/08, C 09 D 7/00
C 09 D 11/02, A 61 K 7/00
C 11 D 3/37, C 08 F 20/00

(30) Priorität: 24.12.80 DE 3049178

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 14.07.82 Patentblatt 82/28

(64) Benannte Vertragsstaaten:
 BE DE FR GB IT NL SE

(71) Anmelder: Röhm GmbH
 Kirchenallee Postfach 4242
 D-6100 Darmstadt 1(DE)

(72) Erfinder: Fink, Herbert, Dr.
 Berliner Strasse 24
 D-6101 Bickenbach(DE)

(72) Erfinder: Hübner, Klaus, Dr.
 Leipziger Strasse 9
 D-6105 Ober-Ramstadt-Eiche(DE)

(72) Erfinder: Markert, Gerhard, Dr.
 Leipziger Strasse 25
 D-6105 Ober-Ramstadt-Eiche(DE)

(72) Erfinder: Sütterlin, Norbert, Dr.
 Am Horeth 23
 D-6105 Ober-Ramstadt(DE)

(54) Verfahren zum Verdicken von wässrigen Systemen.

(67) Wässrige Systeme werden im sauren Bereich bei pH 7 verdickt durch den Zusatz einer wässrigen Dispersion eines synthetischen Polymeren mit einem Molekulargewicht von mindestens 500.000, das bei pH 7 wenigstens kolloidal löslich ist. Das Polymere ist aufgebaut aus A) 5 - 100 Gew.-% Monomeren mit wenigstens einem basischen Stickstoffatom, B) 0 - 95 Gew.-% eines in Wasser höchstens begrenzt löslichen Monomeren, C) 0 - 30 Gew.-% eines in Wasser löslichen, nicht basischen Comonomeren, wobei Emulsionspolymerisate gemäß Patentanmeldung P 29 34 086.1 ausgeschlossen bleiben.

EP 0 055 801 A2

Croydon Printing Company Ltd.

0055801

Verfahren zum Verdicken von wäßrigen Systemen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verdicken
von wäßrigen Systemen gemäß dem Oberbegriff des
5 Anspruchs 1. Kennzeichnend für wäßrige Dispersionen,
die als Verdickungsmittel eingesetzt werden, ist ein
Gehalt an salzbildenden Gruppen in dem dispergierten
synthetischen Polymeren und die niedrige Viskosität
der daraus gebildeten wäßrigen Dispersionen im neu-
10 tralen Bereich.
Beispielsweise enthalten die Emulsionspolymerisate
gemäß der DE-AS 1 109 132 10 bis 50 % an Acryl- oder
Methacrylsäureeinheiten neben Einheiten von Acryl- oder
Methacrylsäureestern. Bei Zusatz einer Base geht die
15 dünnflüssige, milchige Dispersion in eine dickflüssige
wäßrige Lösung über. Wäßrige Systeme lassen sich auf
einfache Weise verdicken, indem man sie mit einer dünn-
flüssigen Dispersion dieser Art vermischt und durch Zü-
gabe einer Base auf einen pH-Wert im alkalischen Bereich
20 einstellt, bei welchem das carboxylgruppenhaltige Poly-
mere in die Salzform übergeht und wenigstens kolloidal
löslich ist.

25

0055801

- 2 -

Es ist allerdings nicht immer erwünscht, daß das verdickte wäßrige System alkalisch ist. Zum Beispiel werden wäßrige Kunststoffdispersionen für die Textilausrüstung gern in verdickter Form angewendet. Sie müssen sauer eingestellt sein, wenn sie selbstvernetzende Gruppen oder Kondensationsharze enthalten, die nur im sauren Bereich vernetzen. In diesen Fällen konnte man Dispersionen carboxylgruppenhaltiger Polymere nicht als Verdickungsmittel einsetzen.

Die Erfinder haben sich die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zum Verdicken von wäßrigen Systemen zu entwickeln, das auch dann anwendbar ist, wenn das verdickte wäßrige System sauer ist. Eine ältere Lösung der gestellten Aufgabe besteht in der Verwendung von Emulsionspolymerisaten gemäß der bisher unveröffentlichten Patentanmeldung P 29 34 086.1. Die vorliegende Erfindung betrifft das Verfahren gemäß den Patentansprüchen, wobei die Verwendung von Emulsionspolymerisaten gemäß der oben genannten, älteren Patentanmeldung ausgeschlossen ist. Ausgenommen sind demnach die dort im Anspruch 1 gekennzeichneten Homo- oder Mischpolymerisate von 5-Dialkylamino-2,2-dimethylpropylestern einer ungesättigten polymerisierbaren Carbonsäure sowie das dort als Vergleichssubstanz beschriebene Mischpolymerisat aus 30 % Dimethylaminoäthylmethacrylat, 30 % Äthylacrylat und 40 % Methylacrylat. Das letztgenannte Emulsionspolymerisat wirkt zwar als Verdickungsmittel im sauren Bereich, neigt aber schon beim Stehen ohne Ansäuern zum Verdicken, hat also nur eine begrenzte Lagerfähigkeit.

0055801

- 3 -

Da dies ein Nachteil aller Emulsionspolymerisate des erfindungsgemäß eingesetzten Typs ist, sofern sie als Monomerkomponente A mit einem basischen Stickstoffatom überwiegend oder ausschließlich Einheiten von Dimethylaminoäthylmethacrylat enthalten, werden diese Dispersionen bei der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung nicht verwendet.

Die Verdickungswirkung der erfindungsgemäß eingesetzten Dispersionen beruht auf den basischen Stickstoffatomen der Monomerkomponente A. Im sauren Bereich liegen diese Stickstoffatome in Form der entsprechenden Ammoniumsalze vor. Die Hydrophilie der Ammoniumsalze ist bedeutend größer als die der zugrundeliegenden Aminogruppe und erhöht die Hydrophilie des gesamten Polymerisats. Der Eintritt der Verdickungswirkung hängt von einer Reihe von Bedingungen ab, die nachfolgend zusammengestellt werden.

1. In der Komponente A muß wenigstens ein Stickstoffatom vorhanden sein, das im sauren Bereich in die Salzform übergeht. Wenn diese Voraussetzung erfüllt ist, handelt es sich um ein "basisches Stickstoffatom" im Sinne der Erfindung. Der pK_b -Wert des zugrundeliegenden Monomeren soll vorzugsweise im Bereich von 3 bis 6 liegen.
2. Das synthetische Polymere muß in der Basenform so wenig hydrophil sein, daß es in der wäßrigen Phase der Dispersion unlöslich und höchstens leicht mit Wasser gequollen ist, da es anderenfalls nicht im dispergierten Zustand vorliegen könnte.

0055801

- 4 -

3. Das synthetische Polymere muß im sauren Bereich nach Überführung in die Salzform so stark hydrophil sein, daß es echt gelöst oder wenigstens kolloidal gelöst ist.

5 Die kolloidalen Lösungen unterscheiden sich von echten Lösungen äußerlich durch einen schwachen Tydall-Effekt, d.h. eine leichte Streuung des durchfallenden Lichtes, und physikalisch durch unvollständige Hydratisierung und Streckung der Makromoleküle. Kolloidal gelöste Polymerisate
10 liegen im wesentlichen in Form stark gequollener, submikroskopischer Gelpartikel vor.

4. Das Polymerisat in der Salzform muß im echt oder
15 kolloidal gelösten Zustand eine Verdickungswirkung besitzen, wozu ein Molekulargewicht von mindestens 500.000 und vorzugsweise mehr als 1 Million erforderlich ist. Besonders vorteilhaft ist ein stark verzweigter Aufbau, der bis an die Grenze der Ver-
20 netzung führen kann, was durch den Einbau geringer Mengen an Vernetzungsmitteln erreichbar ist. Mit zunehmender Verzweigung oder Vernetzung geht der Übergang von echt gelösten zum kolloidal gelösten Zustand einher. Bei zu starker Vernetzung gehen
25 die Quellbarkeit und kolloidale Löslichkeit verloren.

30 Polymerdispersionen, die alle genannten Forderungen erfüllen, sind im neutralen bis alkalischen Bereich milchartig und dünnflüssig und im sauren Bereich hoch-

0055801

- 5 -

viskos und klar. Sie können mit einem zu verdickenden wäßrigen System, das bereits sauer ist, vermischt werden und verdicken dann innerhalb von wenigen Sekunden oder Minuten. Im allgemeinen wird die gegebenenfalls vorher verdünnte wäßrige Dispersion in das wäßrige System einge-
rührt; man kann aber auch umgekehrt verfahren. Wenn das zu verdickende wäßrige System beim Vermischen mit der Dispersion nicht sauer ist, behält es seine Viskosität zunächst bei und verdickt erst beim Ansäuern.

Als wäßrige Systeme werden im Sinne der Erfindung reines Wasser und alle flüssigen Mischungen, die Wasser als wesentliche Komponente enthalten, angesehen. Im allgemeinen enthalten sie wenigstens 20 Gew.-% und vorzugsweise mehr als 50 Gew.-% Wasser. Neben Wasser können auch andere flüssige Bestandteile in dem wäßrigen System enthalten sein, vor allem wassermischbare organische Flüssigkeiten, wie niedere Alkohole, Glykole, Glycerin, Ketone, niedere Carbonsäuren, Formamide, Acetamide, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dioxan u.a. Die wäßrige Phase kann auch organische oder anorganische Festsubstanzen gelöst enthalten, wie z.B. Harnstoff, Zucker, Seifen, Emulgatoren, anorganische Salze oder Säuren, makromolekulare Stoffe, wie Eiweiße, Celluloseäther oder synthetische wasserlösliche Polymere.

Das wäßrige System kann wasserunlösliche Bestandteile enthalten und mit diesen wäßrige Dispersionen, Suspensionen, Emulsionen oder Kolloide bilden. Wäßrige Kunststoffdispersionen sind ein bevorzugtes Anwendungsgebiet der Erfindung. Das wäßrige System kann auch seinerseits in einem

0055801

- 6 -

nicht-wässrigen Medium emulgiert sein. In diesem Falle läßt sich nur das emulgierte wässrige System innerhalb der emulgierten Tröpfchen erfindungsgemäß verdicken, jedoch im allgemeinen nicht die nicht-wässrige Emulsion als solche.

Als Verdickung wird jeder merkliche Anstieg der Viskosität des wässrigen Systems bezeichnet. In manchen Fällen genügt ein geringer Viskositätsanstieg, z.B. um ein turbulent strömendes wässriges Medium zu laminarer Strömung zu veranlassen. Das wässrige System kann schon in einem verdickten Ausgangszustand vorliegen und erfindungsgemäß zu einer noch höheren Viskosität verdickt werden. Im allgemeinen spricht man von einer Verdickung erst dann, wenn die meßbare Viskosität um wenigstens 10 % über den Ausgangswert ansteigt. Bei niedrigen Ausgangsviskositäten ist die Verdickung meistens erst dann spürbar und von anwendungstechnischer Bedeutung, wenn das Produkt aus der Ausgangsviskosität, gemessen in mPa s, und dem in Prozent ausgedrückten Viskositätsanstieg den Wert von 1000 erreicht oder überschreitet. Dies wird an einigen Zahlenbeispielen erläutert:

25	Ausgangs- viskosität	End- viskosität	prozentualer Visk.anstieg	Produkt Ausgangs-Visk. x Visk.Anstieg
	1 mPa s	11 mPa s	1000 %	1000 mPa s %
	10 mPa s	20 mPa s	100 %	1000 mPa s %
	100 mPa s	110 mPa s	10 %	1000 mPa s %
30	1000 mPa s	1100 mPa s	10 %	10000 mPa s %

0055801

- 7 -

Im Regelfall wird eine Endviskosität von wenigstens 100 mPa s angestrebt. Typische verdickte, wäßrige Systeme haben Viskositätswerte im Bereich von 1000 bis 15.000 mPa s bei Raumtemperatur.

- 5 Im Gegensatz zu den erfindungsgemäß verdickten wäßrigen Systemen stehen solche, die zum Zwecke der Flockung oder Sedimentationsbeschleunigung geringe Mengen an wasserlöslichen Polymeren enthalten, die keine merkliche Viskositätserhöhung bewirken.

10

Die zum Verdicken erforderliche Menge des dispergierten Polymeren hängt von seiner Wirksamkeit und der angestrebten Endviskosität ab. Sie liegt häufig im Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-%, und bevorzugt im Bereich von 1 bis 3 Gew.-%, berechnet auf reines Polymerisat und bezogen auf das Gewicht des Wasseranteils in dem wäßrigen System. In manchen Fällen tritt nach Zusatz der wäßrigen Dispersion die Verdickung des wäßrigen Systems, auch wenn es sauer eingestellt ist, noch nicht bei Raumtemperatur, sondern erst beim Erwärmen ein. Beim Abkühlen bleibt die in der Wärme erreichte Verdickung im allgemeinen bestehen.

15

20

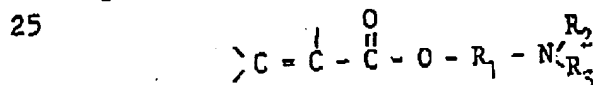
- 25 Die Verdickung tritt bei einem pH-Wert ein, bei dem die in dem synthetischen Polymeren enthaltenen basischen Stickstoffatome in die Ammoniumsalzform übergehen. Im Regelfall geschieht das bereits bei pH-Werten dicht unter 7. Infolge einer gewissen Pufferwirkung des Polymeren tritt die volle Verdickungswirkung erst bei pH-Werten unter 5 ein. Unterhalb 30 pH 5 wird im allgemeinen keine weitere Verdickung mehr bewirkt. Der in der Praxis überwiegend angewandte pH-Bereich der verdickten wäßrigen Systeme liegt zwischen pH 2,0 und 5,5.

0055801

- 8 -

Die Monomerkomponente A des synthetischen Polymeren muß wenigstens eine zur radikalischen Polymerisation oder zumindest Copolymerisation befähigte Kohlenstoff-Doppelbindung, insbesondere in Form einer Vinyl-, Vinyliden- oder Vinylengruppe, und wenigstens ein basisches Stickstoffatom in Form einer sekundären oder tertiären Aminogruppe, die gegebenenfalls auch Bestandteil eines Ringsystems sein kann, enthalten. Primäre Aminogruppen sind im allgemeinen weniger geeignet als sekundäre und vor allem tertiäre Aminogruppen, weil sie die Polymerisation stören. Beispiele geeigneter Monomere sind N-Vinylimidazol, -imidazolin, -imidazolidin, 4-Vinylpyridin und die N-substituierten Amide von α,β -ungesättigten polymerisierbaren Mono- oder Dicarbonsäuren, die wenigstens ein basisches Stickstoffatom im N-Substituenten enthalten.

Wegen ihrer ausgeprägten Verdickungswirkung sind die Ester von α,β -ungesättigten polymerisierbaren Mono- oder Dicarbonsäuren, die wenigstens ein basisches Stickstoffatom im Alkoholrest enthalten, als Komponente A bevorzugt. Die Acryl- und Methacrylester sind besonders bevorzugt. Weiterhin seien Ester von Malein-, Fumar- und Itakonsäure genannt. Die erwähnten Ester enthalten die Struktur



wobei die Gruppen R_1 , R_2 und R_3 zusammengekommen vorzugsweise mindestens 5 C-Atome enthalten und R_2 und R_3 zusammen mit dem Stickstoffatom ein heterozyklisches Ringsystem

0055801

- 9 -

bilden können. Diejenigen Ester, die als R_1 eine Äthylengruppe enthalten, ergeben Dispersionen, die schon oberhalb pH 7 zum Verdicken neigen, und zwar umso mehr, je kleiner der gesamte Alkoholrest des Esters ist. Deshalb gehören die Dispersionen von Polymerisaten des nur 4 C-Atome im Alkoholrest enthaltende Dimethylaminoäthylmethacrylats nicht zu den bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung. Ester der obigen Struktur mit 5 oder mehr C-Atomen leiten sich z.B. vom N,N-Diäthylaminoäthanol, N-Butylaminoäthanol, N,N-Dipropylaminoäthanol, 2-Piperidino-äthanol, 2-(4-Morpholinyl)-äthanol, 2(N-Imidazolyl)-äthanol oder 2-Piperazinoäthanol ab. Vorzugsweise hat die Gruppe R_1 wenigstens 3 C-Atome, wie z.B. im Falle der Ester des 2-Dimethylamino-1-propanols oder Dimethylamino-isopropanols und besonders bevorzugt wenigstens 3 C-Atome in gerader Kette zwischen dem Ester-Sauerstoffatom und dem basischen Stickstoffatom. Beispiele dieser besonders bevorzugten Ester sind 5-Dimethyl(äthyl)aminopropylacrylat und -methacrylat und 4-Dimethylaminobutylacrylat und -methacrylat. Die Emulsionspolymerisate gemäß der Patentanmeldung P 29 34 086.1 enthalten ebenfalls Einheiten von Estern der obigen Struktur, sind jedoch aus dem Schutzzumfang ausgenommen.

Homopolymerisate der Monomeren A sind als synthetische Polymere für die Erfindung geeignet, sofern sie die weiter oben aufgezählten Voraussetzungen erfüllen. Das ist aber nicht immer der Fall, z.B. wenn die Homopolymerisate schon im alkalischen Bereich wasserlöslich sind oder T_{max} -Werte über 100°C haben.

0055801

- 10 -

Man verwendet daher häufig Copolymerisate, die neben der Komponente A Einheiten von schwach wasserlöslichen Monomeren B oder von gut wasserlöslichen Monomeren C oder von beiden enthalten. Als in Wasser höchstens begrenzt lösliche Monomere werden solche mit einer Wasserlöslichkeit von höchstens 10 % bei 20°C angesehen. Ihr Anteil an dem synthetischen Polymeren kann 95 Gew.-% erreichen und beträgt vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-%. Hierzu gehören die Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure, wie z.B. die Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec. Butyl-, Hexyl-, Cyclohexyl-, 2-Äthylhexyl-, Octyl- und Dodecylester, Vinylester, wie Vinylacetat, -propionat, -butyrat und -hexoat, Vinyläther, wie Methyl-, Äthyl- oder Butylvinyläther, Styrol, Acryl- und Methacrylnitril, Äthylen, Propylen usw.

Die Hydrophilie des Emulsionspolymerisats läßt sich erforderlichenfalls durch untergeordnete Mengen, die nicht mehr als 30 Gew.-% des synthetischen Polymeren ausmachen, an wasserlöslichen Comonomeren C erhöhen. Sie haben eine Wasserlöslichkeit von mehr als 10 Gew.-% bei 20°C. Dazu gehören z.B. Hydroxyäthylacrylat oder -methacrylat, Acryl- oder Methacrylamid, Vinylpyrrolidon sowie Comonomere mit quartären Ammoniumgruppen, wie Methacryloxyäthyl-trimethylammoniumchlorid. Comonomere mit Carboxyl- bzw. Carboxylatgruppen, wie Acryl- oder Methacrylsäure, Malein-, Fumar- oder Itakonsäure und deren wasserlösliche Salze, können sich in manchen Fällen durch Wechselwirkung mit den basischen Stickstoffatomen nachteilig auf die Verdickungseigenschaften auswirken. Wenn ihre Anwesenheit aus besonderen Gründen erwünscht ist, beispielsweise zur Verbesserung der Stabilität, so muß im Einzelfall die Verträglichkeit mit dem Gesamtsystem überprüft werden.

*) nicht basischen

0055801

- 11 -

Die Monomeren der Gruppen A, B und C können nicht willkürlich gewählt werden, sondern es bedarf einer sorgfältigen gegenseitigen Abstimmung, um die oben genannten Voraussetzungen zu erfüllen. Das gilt vor allem für die Einstellung der Gesamthydrophilie im sauren und alkalischen Bereich und der dynamischen Einfriertemperatur T_{Amax} .

Die Monomeren A sind im allgemeinen verhältnismäßig hydrophil; ihre Wasserlöslichkeit bei 20° kann über oder unter 10 % liegen. Ein hoher Anteil dieser Monomeren ruft eine starke Verdickungswirkung hervor.

Ähnlich wie die Monomeren der Gruppe A erhöhen die wasserlöslichen Comonomeren C die Hydrophilie des Polymeren und zwar umso stärker, je höher ihre Wasserlöslichkeit ist. Die Monomeren der Gruppe B vermindern dagegen die Hydrophilie. Diese Wirkung ist umso stärker ausgeprägt, je mehr und je größere hydrophobe Gruppen in dem Monomeren enthalten sind. Aliphatische Reste mit 4 oder mehr Kohlenstoffatomen sowie aromatische Gruppen wirken stark hydrophobierend. Träger solcher Gruppen sind z.B. Butyl-, Hexyl- oder Octylester ungesättigter Carbonsäuren und Styrol. Dagegen wirken die entsprechenden Methyl-, Äthyl- und Propylester sowie Vinylester der niederen Fettsäuren und Acryl- oder Methacrylnitril nur schwach hydrophobierend.

Die dynamische Einfriertemperatur T_{Amax} (nach DIN 53 445) läßt sich in bekannter Weise durch die Wahl des Mischungsverhältnisses von "harten" und "weichen" Monomeren sehr

0055801

- 12 -

genau einstellen und soll im allgemeinen unter 100°C liegen. "Harte" Monomere sind solche, die Homopolymerisate mit hoher dynamischer Einfrier-temperatur bzw. mit hoher Glastemperatur bilden.

5 Von den unter die Komponente A fallenden Monomeren gehören dazu diejenigen mit einer Amidstruktur. Harte Monomere der Gruppe B sind vor allem die niederen Methacrylester, Acryl- und Methacrylnitril und Styrol und aus der Gruppe C die Amide der Acryl- und Meth-

10 acrylsäure sowie - falls verwendbar - diese Säuren selbst. Unter den weichen Monomeren sind insbesondere die niederen Acrylester, nämlich Methyl-, Äthyl- und n-Propylacrylat zu nennen, weil sie zugleich wenig hydrophob sind und die Herstellung weicher, hydrophiler

15 Mischpolymerisate gestatten.

Andere weiche Comonomere, wie die höheren Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure, von den Butylestern aufwärts, setzen gleichzeitig die Erweichungstemperatur

20 und die Hydrophilie herab. Synthetische Polymere mit einer dynamischen Einfriertemperatur unter 20°C haben bei Raumtemperatur eine hohe Verdickungswirkung und sind deshalb bevorzugt.

25 H. Weßlau hat in "Makromolekulare Chemie", Band 69 (1963), Seiten 220 bis 240, die Abhängigkeit der Verdickungswirkung von der Erweichungs- bzw. Einfrier-temperatur einerseits und der Hydrophilie des Polymeri-

30 sats andererseits beschrieben und die Beeinflussung dieser Größen durch die Wahl der Comonomeren erläutert.

0055801

- 13 -

Die "Härte" von zahlreichen Monomeren, ausgedrückt durch die Glastemperatur des Homopolymerisats, ist im "Polymer Handbook" von J. Brandrup und E.H. Immergut (1975, Seiten III/139-192) angegeben. Die Abstimmung der Polymeriseigenschaften durch die Abmischung von verschiedenen Comonomeren gelingt umso besser, je ähnlicher ihr Polymerisationsverhalten ist. Auch hierzu finden sich in dem erwähnten "Polymer Handbook" Zahlenwerte (Q,e) für viele Monomere (Seiten II/387-404). Besonders vorteilhaft verhalten sich in dieser Hinsicht die Abkömmlinge der Acryl- und Methacrylsäure, so daß es empfehlenswert ist, die Monomeren aller drei Gruppen A, B und C ganz oder zum Überwiegenden Teil unter diesen Abkömmlingen auszuwählen.

Da die Verdickungswirkung mit steigendem Molekulargewicht des synthetischen Polymeren zunimmt, sollten alle Einflüsse, die sich erniedrigend auf das Molekulargewicht auswirken, weitmöglichst ausgeschaltet werden; kettenübertragend wirkende Zusätze und ein zu hoher Radikalstrom bei der Polymerisation sollten vermieden werden. Die Verdickungswirkung wird durch geringe Anteile von Vernetzungsmitteln gefördert. Darunter werden Monomere mit zwei oder mehr radikalisch polymerisierbaren Gruppen verstanden. Sie sind vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 0,5 Gew.-% am Aufbau der synthetischen Polymeren beteiligt. Beispiele für geeignete Vernetzungsmittel sind Äthylenglykol-diacrylat oder -dimethacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat oder -dimethacrylat, Butandiol-1,4-diacrylat oder -dimethacrylat, Methylen-bis-acrylamid oder -methacrylamid und Divinylbenzol.

0055801

- 14 -

- Die synthetischen Polymeren lassen sich nach den bekannten Methoden der wäßrigen Emulsionspolymerisation herstellen. Als Emulgiermittel finden die üblichen Emulgatoren mit nicht-ionischen, kationischen, anionischen oder amphoteren Eigenschaften in den üblichen Mengen, die beispielsweise zwischen 0,01 und 10 Gew.-% der wäßrigen Phase liegen, Verwendung. Eine eventuelle störende Wechselwirkung zwischen den basischen Stickstoffatomen der Monomerkomponente A und anionischen Emulgatoren läßt sich durch die Verminderung des Anteils an anionischen Emulgatoren oder die Verwendung von kationischen oder nichtionischen Emulgatoren oder deren Gemischen vermeiden. Als Beispiele für verwendbare Emulgatoren seien Natriumlaurylsulfat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Stearyldimethyl-benzylammoniumchlorid, Cocosfettaminhydrochlorid, Oxäthylierungsprodukte von Alkylphenolen, Fettalkoholen oder Fettsäuren mit etwa 20 - 100 Mol Äthylenoxideinheiten und Amphotenside genannt.
- Man kann zur Herstellung der Emulsionspolymerisate die Monomeren in emulgierter Form mit den erforderlichen Hilfsstoffen vorlegen und die Polymerisation einleiten. Es wird jedoch im allgemeinen bevorzugt, die Monomeren als solche oder in Form einer wäßrigen Emulsion im Laufe des Polymerisationsverfahrens allmählich zulaufen zu lassen. Zur Auslösung der Polymerisation werden die bekannten radikalbildenden Initiatoren in den gebräuchlichen Mengen verwendet. Wasserlösliche Azoinitiatoren, wie Alkalisalze der Azo-bis-cyanvaleriansäure, sind besonders vorteilhaft. Bei Polymerisationstemperaturen, die beispielsweise zwischen 40 und 100°C liegen,

0055801

- 15 -

lassen sich stabile Dispersionen mit Feststoffge-
halten bis zu 60 Gew.-% herstellen. Vorzugsweise
liegt der Feststoffgehalt zwischen 30 und 60 Gew.-%.
Die Dispersionen haben ein milchig weißes Aussehen
5 und reagieren neutral bis schwach basisch. Ihre Vis-
kosität beträgt in typischen Fällen von 20 bis 5000
mPa s.

Das zu verdickende wäßrige System kann bereits sauer
10 sein und verdickt dann rasch nach dem Vermischen mit
der Dispersion. Im allgemeinen wird es vorgezogen, das
wäßrige System bei neutraler oder alkalischer Reaktion
mit der Dispersion zu vermischen und erst danach anzu-
säuern. Zum Ansäuern kann jede organische oder anor-
15 ganische Säure von ausreichender Acidität verwendet
werden. Mineralsäuren, insbesondere Phosphorsäure,
sind meistens am besten geeignet.

Herkömmliche alkalische Verdickungsmittel enthalten
20 immer Carboxylatgruppen, die beim Auftrocknen eines
damit verdickten wäßrigen Systems einen harten Film
hinterlassen. Das ist aus anwendungstechnischen Gründen
oft unerwünscht. Da viele der erfindungsgemäß einge-
setzten Verdickungsmittel zu weichen, geschmeidigen
25 Filmen aufzutrocknen, kann bereits darin ein Grund ihrer
Anwendung liegen.

Ein besonders wichtiges Anwendungsgebiet der Erfindung
ist die Verdickung von wäßrigen Kunststoffdispersionen.
30 Sie können aufgrund des Herstellungsverfahrens sauer

0055801

- 16 -

sein oder werden zum Zwecke der Härtung eines darin enthaltenen Kondensationsharzes sauer eingestellt. Beispiele solcher sauer kondensierbarer Harze sind wasserunlösliche Aminoplastharze und

5 Emulsionspolymerisate, vornehmlich auf Basis von Acryl- oder Methacrylestern, Styrol oder Vinylestern, die Einheiten von Amiden bzw. N-Methylolamiden enthalten. Diese kondensieren im sauren Bereich unter sich oder mit Aminoplastharzen. Auch kationisch emul-

10 gierte Harze oder Harze mit kationischen Gruppen können die Anwendung im sauren Bereich erforderlich machen, so daß auch die Verdickung in diesem Bereich wirksam sein muß. Pigmentdruckpasten auf wäßriger Basis sind oft sauer eingestellt und daher erfindungsgemäß

15 verdickbar.

Als Beispiele für weitere wäßrige Systeme, die aus anwendungstechnischen Gründen zur Erleichterung der Hand-

20 habung oder zur Verbesserung ihrer Wirksamkeit erfindungsgemäß verdickt werden können, seien anorganische wäßrige Säuren für die Edelstahlbeize, Phosphatierungsbäder, Lötpasten, saure Reinigungsmittellösungen bzw. -pasten, saure Enthaarungsmittel oder Frisiercremes, Kosmetika, Weichspülmittel, Hydrophobierungsmittel,

25 Silikonemulsionen, Kataphoreselacke und Bleichpasten genannt.

30

0055801

- 17 -

BeispieleA). Herstellung der Verdicker-Dispersionen

5 In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Thermo-
meter ausgerüsteten Reaktionsgefäß wird eine Lösung
von 1 Gew.-Tl. des Umsetzungsproduktes aus 1 Mol
Isononylphenol und 100 Mol Äthylenoxid als Emulgator
10 in 240 Gew.-Tln. Wasser auf 80°C erwärmt und mit
0,3 Gew.-Tln. des Natriumsalzes der 4,4'-Azobis(4-
cyanovaleriansäure) versetzt. Anschließend läßt man
innerhalb von 2 Std. eine zuvor aus 360 Gew.-Tln.
Wasser, 29 Gew.-Tln. des oben genannten Emulgators,
15 0,1 Gew.-Tln. des oben genannten Azo-Initiators und
den Monomergemischen hergestellte Emulsion zulaufen.
Nach Beendigung des Emulsionszulaufes läßt man noch
1 Std. bei 80°C nachreagieren und kühlt anschließend
auf Raumtemperatur ab. Man erhält eine koagulatfreie
Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 40 %.

20

Zusammensetzung der Monomergemische:

- | | | |
|----|-------|------------------------------------------|
| 1. | 51,5 | Gew.-Tle. Butylacrylat |
| | 207,2 | Gew.-Tle. Äthylacrylat |
| 25 | 111 | Gew.-Tle. Dimethylaminopropylmethacrylat |
| | 0,3 | Gew.-Tle. Glycoldimethacrylat |
| 2. | 136,9 | Gew.-Tle. Butylacrylat |
| | 81,5 | Gew.-Tle. Äthylacrylat |
| 30 | 111 | Gew.-Tle. Dimethylaminopropylmethacrylat |
| | 37 | Gew.-Tle. 2-Hydroxyäthylmethacrylat |

0055801

- 18 -

- 5
3. 196,1 Gew.-Tle. Äthylacrylat
51,8 Gew.-Tle. 2-Äthylhexylacrylat
111 Gew.-Tle. Dimethylaminopropylacrylat
11,1 Gew.-Tle. Methacrylsäure
- 10
4. 55,2 Gew.-Tle. Butylacrylat
222 Gew.-Tle. Äthylacrylat
92,5 Gew.-Tle. Dimethylaminoisopropyl-
methacrylat
0,3 Gew.-Tle. Glycoldimethacrylat
- 15
5. 207,2 Gew.-Tle. Methylacrylat
33,3 Gew.-Tle. 2-Äthylhexylacrylat
129,5 Gew.-Tle. Diäthylaminopropylacrylat
- 20
6. 129,5 Gew.-Tle. Methylacrylat
129,5 Gew.-Tle. Äthylacrylat
111 Gew.-Tle. Dimethylaminobutyl-
methacrylat
- 25
7. 25,9 Gew.-Tle. Butylacrylat
233,1 Gew.-Tle. Methylacrylat
111 Gew.-Tle. 2(4-Morpholinyl)äthyl-
methacrylat

30

0055801

- 19 -

B). Eigenverdickung

Die Verdickerdispersion wird mit Wasser auf einen
Trockengehalt von 5 % verdünnt und mit 10 %iger
Phosphorsäure auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt.
Das Gemisch ist anfangs weiß und wird beim Verdicken
innerhalb weniger Minuten klar. Die sich ergebende
Viskosität wird mit dem Brookfield-Viskosimeter ge-
messen und ist in der Tabelle angegeben.

C). Verdickung einer organischen Säure

Zu 100 ml einer 20 %igen wäßrigen Propionsäure-
Lösung mit einem pH-Wert von 2,4 werden 20 ml der
Verdickerdispersionen Nr. 2, 3 und 7 unter Rühren
zugegeben. Der pH-Wert steigt auf 3,4 an. Nach
10 Min. erreicht die Viskosität ihren Endwert, der
in der Tabelle angegeben ist.

D). Verdickung von wäßrigen Kunststoffdispersionen

Zwei wäßrige Kunststoffdispersionen A und B werden
auf einen Feststoffgehalt von 50 Gew.-% eingestellt
und jeweils 100 ml mit 6 g der Verdickerdispersionen
Nr. 1, 2, 3 und 7, die mit Wasser auf 20 % Feststoff-
gehalt verdünnt worden sind, versetzt. Anschließend
wird mit 3 g 10 %iger Phosphorsäure auf pH 2,2 bis 3
angesäuert. Nach 10 Min. wird mittels eines Brook-
field-Viskosimeters (Spindel IV, 12 Upm, 20°C) die
Viskosität gemessen, die in der Tabelle angegeben ist.

0055801

- 20 -

Kunststoffdispersion A: Polymerisatzusammensetzung

Äthylacrylat, Hydroxymethylmethacrylamid,

Methacrylamid 92 : 5 : 3 Gew.-Teile,

Viskosität bei 50 % Trockengehalt 80 mPa s

5- (Brookfield-Viskosimeter, Spindel I, 30 Upm)

pH-Wert 2,7

Kunststoffdispersion B: Polymerisatzusammensetzung

Butylacrylat, Methylmethacrylat, Hydroxyäthylmeth-

10- acrylamid, Methacrylamid 42 : 52 : 4 : 2 Gew.-Teile,

Viskosität bei 60 % Trockengehalt 2500 mPa s

(Brookfield-Viskosimeter, Spindel II, 6 Upm)

pH-Wert 2,2

15

Verdicker- Dispersion Nr.	Viskositätswerte (in mPa s)		D. Verdickung von Kunststoffdisp.	
	B. Eigenver- dickung	C. Verdickung von wäßr. Propion- säure	Dispersion A	Dispersion B
20				
1	4 200	-	35 800	51 000
2	370 000	210 000	-	89 300
3	83 500	23 000	44 500	62 300
4	450	-	-	-
25				
5	1 400 000	-	-	-
6	62 100	-	-	-
7	2 000	8 000	17 000	30 200

30

0055801

Verfahren zum Verdicken von wäßrigen SystemenPatentansprüche

1. Verfahren zum Verdicken von wäßrigen Systemen durch Vermischen des wäßrigen Systems mit einer wäßrigen Dispersion eines synthetischen Polymeren und Einstellen auf einen pH-Wert, bei dem das synthetische Polymere wenigstens kolloidal löslich ist,

dadurch gekennzeichnet,

daß das wäßrige System mit einer wäßrigen Dispersion eines synthetischen Polymeren vermischt wird, das aus

- A) 5 - 100 Gew.-% eines ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren mit wenigstens einem basischen Stickstoffatom,
- B) 0 - 95 Gew.-% eines in Wasser höchstens begrenzt löslichen, ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Comonomeren,

0055801

C) 0 - 30 Gew.-% eines in Wasser löslichen, nicht basischen ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Comonomeren

5 aufgebaut ist und ein Molekulargewicht von mindestens 500.000 hat und bei einem unter 7 liegenden pH-Wert wenigstens kolloidal löslich ist, wobei Emulsionspolymerisate gemäß Patentanmeldung P 29 34 086.1
10 ausgeschlossen bleiben, und daß das Gemisch bei einem pH-Wert unter 7 verdickt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das dispergierte Polymere als Komponente A Einheiten eines Esters einer α,β -ungesättigten polymerisierbaren Carbonsäure mit wenigstens einem basischen Stickstoffatom enthält, wobei der Alkoholrest des Esters insgesamt wenigstens 5 Kohlenstoffatome enthält.
15

20 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester zwischen dem Ester-Sauerstoffatom und dem basischen Stickstoffatom eine wenigstens 5 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylengruppe enthält.

25 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylengruppe wenigstens 3 Kohlenstoffatome in gerader Kette zwischen dem Ester-Sauerstoffatom und dem basischen Stickstoffatom enthält.
30

0055801

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß das wäßrige System
mit einer Menge der Dispersion des synthetischen
Polymeren vermischt wird, die eine Verdickung um
5 wenigstens 10 % bewirkt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
daß die Menge der Dispersion so bemessen wird, daß
10 die Verdickungswirkung, berechnet als das Produkt
aus der Anfangsviskosität des wäßrigen Systems und
der prozentualen Verdickung, einen Wert von min-
destens 1000 [mPa s %] erreicht.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch
15 gekennzeichnet, daß das wäßrige System auf eine
Viskosität von wenigstens 1000 mPa s verdickt wird.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch
gekennzeichnet, daß die wäßrige Dispersion in einer
20 Menge eingesetzt wird, die 0,5 - 10 Gew.-% des
synthetischen Polymeren, bezogen auf den Wasseran-
teil des wäßrigen Systems, enthält.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch
25 gekennzeichnet, daß das zu verdickende wäßrige
System mindestens 20 Gew.-% Wasser enthält.

30

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.